

# Selective oxidn. of saccharide to poly:hydroxy-carboxylic acid - over supported noble metal catalyst promoted with e.g. bismuth, useful as chelating agents, etc.

Patent Number : **EP-232202**

International patents classification : C07H-015/04 C08B-031/18 B01J-023/44 B01J-023/62 B01J-023/64 C04B-024/38 C07C-051/31 C07C-059/10 C07H-001/00 C07H-003/00 C07H-007/02 C08B-015/02 C08B-037/00 C11D-001/04 C11D-003/38 C13K-001/00 C23G-005/03

## • Abstract :

EP-232202 A Selective oxidn. of di-,tri-,oligo- and poly-saccharides (I) having a terminal aldose-type reducing gp. into polyhydroxy-carboxylic acids (II) is carried out in alkaline medium with an O<sub>2</sub>-contg. gas in presence of catalyst (A). (A) contain Pd,Pt,Rh or OS, fixed to an inert support and promoted with at least one Gp. IV,V or VI elements.

The promoter is Bc,Pb,Sb or Se, and the support is C,AR2O3,SiO2, SiO2-Al2O3, BaSO4 or TiO2. Most pref. catalysts contain Bi and/or Pb deposited on a Pa and/or Pt-or-C, contg. 1-10 wt.%(on carrier) of noble metal and 1-300 (pref. 5-10)% Pb/Bi(on noble metal).

USE/ADVANTAGE - (II) are useful as chelating/complexing agents; for cleaning metal (esp. Fe or Al) or glass; as detergent additives; or as auxiliaries (e.g. setting retarders) for hydraulic binders. Some, e.g. Ca lactosionate, are useful as pharmaceuticals. The oxidn. is selective without degradation of the polymeric structure and without cleavage of glucosidic bonds. These promoters improve the kinetics of reaction, yield and selectivity. The activity of the catalyst is much the same for saccharides of any degree of polymerisation.

EP-232202 B Selective oxidn. of di-,tri-,oligo- and poly-saccharides (I) having a terminal aldose-type reducing gp. into polyhydroxy-carboxylic acids (II) is carried out in alkaline medium with an O<sub>2</sub>-contg. gas in presence of catalyst (A). (A) contain Pd,Pt,Rh or OS, fixed to an inert support and promoted with at least one Gp. IV,V or VI elements.

The promoter is Bc,Pb,Sb or Se, and the support is C,AR2O3,SiO2, SiO2-Al2O3, BaSO4 or TiO2. Most pref. catalysts contain Bi and/or Pb deposited on a Pa and/or Pt-or-C, contg. 1-10 wt.%(on carrier) of noble metal and 1-300 (pref. 5-10)% Pb/Bi(on noble metal).

USE/ADVANTAGE - (II) are useful as chelating/complexing agents; for cleaning metal (esp. Fe or Al) or glass; as detergent additives; or as auxiliaries (e.g. setting retarders) for hydraulic binders. Some, e.g. Ca lactosionate, are useful as pharmaceuticals. The oxidn. is selective without degradation of the polymeric structure and without cleavage of glucosidic bonds. These promoters improve the kinetics of reaction, yield and selectivity. The activity of the catalyst is much the same for saccharides of any degree of polymerisation. (19pp Dwg.No 0/0)

EP-232202 B Selective oxidn. of di-,tri-,oligo- and poly-saccharides (I) having a terminal aldose-type reducing gp. into polyhydroxy-carboxylic acids (II) is carried out in alkaline medium with an O<sub>2</sub>-contg. gas in presence of catalyst (A). (A) contain Pd,Pt,Rh or OS, fixed to an inert support and promoted with at least one Gp. IV,V or VI elements.

The promoter is Bc,Pb,Sb or Se, and the support is C,AR2O3,SiO2, SiO2-Al2O3, BaSO4 or TiO2. Most pref. catalysts contain Bi and/or Pb deposited on a Pa and/or Pt-or-C, contg. 1-10 wt.%(on carrier) of noble metal and 1-300 (pref. 5-10)% Pb/Bi(on noble metal).

USE/ADVANTAGE - (II) are useful as chelating/complexing agents; for cleaning metal (esp. Fe or Al) or glass; as detergent additives; or as auxiliaries (e.g. setting retarders) for hydraulic binders. Some, e.g. Ca lactosionate, are useful as pharmaceuticals. The oxidn. is selective without degradation of the polymeric structure and without cleavage of glucosidic bonds. These promoters improve the kinetics of reaction, yield and selectivity. The activity of the catalyst is much the same for saccharides of any degree of polymerisation. (Dwg.0/0)

EP-232202 B Process for the selective oxidation of di-, tri-, oligo- and polysaccharides comprising a reducing terminal function of the aldose type to polyhydroxycarboxylic acids, characterized by the fact that the said oxidation is carried out in alkaline medium by means of an oxygen-containing gas, in the presence of a catalyst based on a noble metal selected from the group constituted by palladium, platinum, rhodium and osmium and fixed on an inert support, said catalyst being "doped" with one or several metals, or promoters of Groups IV,V or VI of the Periodic Table. (13pp)

EP-232202 B Selective oxidn. of di-,tri-,oligo- and poly-saccharides (I) having a terminal aldose-type reducing gp. into polyhydroxy-carboxylic acids (II) is carried out in alkaline medium with an O<sub>2</sub>-contg. gas in presence of catalyst (A). (A) contain Pd,Pt,Rh or OS, fixed to an inert support and promoted with at least one Gp. IV,V or VI elements.

The promoter is Bc,Pb,Sb or Se, and the support is C,AR2O3,SiO2, SiO2-Al2O3, BaSO4 or TiO2. Most pref. catalysts contain Bi and/or Pb deposited on a Pa and/or Pt-or-C, contg. 1-10 wt.%(on carrier) of noble metal and 1-300 (pref. 5-10)% Pb/Bi(on noble metal).

USE/ADVANTAGE - (II) are useful as chelating/complexing agents; for cleaning metal (esp. Fe or Al) or glass; as detergent additives; or as auxiliaries (e.g. setting retarders) for hydraulic binders. Some, e.g. Ca lactosionate, are useful as pharmaceuticals. The oxidn. is selective without degradation of the polymeric structure and without cleavage of glucosidic bonds. These promoters improve the kinetics of reaction, yield and selectivity. The activity of the catalyst is much the same for saccharides of any degree of polymerisation. (19pp Dwg.No 0/0)

EP-232202 B Selective oxidn. of di-,tri-,oligo- and poly-saccharides (I) having a terminal aldose-type reducing gp. into polyhydroxy-carboxylic acids (II) is carried out in alkaline medium with an O<sub>2</sub>-contg. gas in presence of catalyst (A). (A) contain Pd,Pt,Rh or OS, fixed to an inert support and promoted with at least one Gp. IV,V or VI elements.

The promoter is Bc,Pb,Sb or Se, and the support is C,AR2O3,SiO2, SiO2-Al2O3, BaSO4 or TiO2. Most pref. catalysts contain Bi and/or Pb deposited on a Pa and/or Pt-or-C, contg. 1-10 wt.%(on carrier) of noble metal and 1-300 (pref. 5-10)% Pb/Bi(on noble metal).

USE/ADVANTAGE - (II) are useful as chelating/complexing agents; for cleaning metal (esp. Fe or Al) or glass; as detergent additives; or as auxiliaries (e.g. setting retarders) for hydraulic binders. Some, e.g. Ca lactosionate, are useful as pharmaceuticals. The oxidn. is selective without degradation of the polymeric structure and without cleavage of glucosidic bonds. These promoters improve the kinetics of reaction, yield and selectivity. The activity of the catalyst is much the same for saccharides of any degree of polymerisation. (Dwg.0/0)

EP-232202 B Process for the selective oxidation of di-, tri-, oligo- and polysaccharides comprising a reducing terminal function of the aldose type to polyhydroxycarboxylic acids, characterized by the fact that the said oxidation is carried out in alkaline medium by means of an oxygen-containing gas, in the presence of a catalyst based on a noble metal selected from the group constituted by palladium, platinum, rhodium and osmium and fixed on an inert support, said catalyst being "doped" with one or several metals, or promoters of Groups IV,V or VI of the Periodic Table. (13pp)

US4985553 A Prepn. of polyhydroxycarboxylic acids by selective oxidn. of polysaccharides having aldose-type reducing terminal function comprises dispersing it as 5-60 (2-40) % wt. aq. soln. contg. noble metal-based catalyst (Pd, Pt, Rh, Os) 1-10% fixed in inert support, the catalyst being doped with gp. IV, V or VI metal promoter (Bi, Pb, Sb, Se) and starting reaction by passing O<sub>2</sub>-contg. gas and alkali. Support is C, alumina, silica, silica-alumina, BaSO4, TiO4, promoter is 1-30 (5-10) % wt. re. noble metal. Temp. is 25-60 deg.C. pH 7.5-11.0 (8-10).

USE - Applicable to starch hydrolysate or glucose syrup, terminal CHO oxid. to COOH without degradation of polymeric structure or sec. reaction by decomposition of glucosidic bonds. (7pp)

US4985553 A Prepn. of polyhydroxycarboxylic acids by selective oxidn. of polysaccharides having aldose-type reducing terminal function comprises dispersing it as 5-60 (2-40) % wt. aq. soln. contg. noble metal-based catalyst (Pd, Pt, Rh, Os) 1-10% fixed in inert support, the catalyst being doped with gp. IV, V or VI metal promoter (Bi, Pb, Sb, Se) and starting reaction by passing O<sub>2</sub>-contg. gas and alkali. Support is C, alumina, silica, silica-alumina, BaSO4, TiO4, promoter is 1-30 (5-10) % wt. re. noble metal. Temp. is 25-60 deg.C. pH 7.5-11.0 (8-10).

USE - Applicable to starch hydrolysate or glucose syrup, terminal CHO oxid. to COOH without degradation of polymeric structure or sec. reaction by decomposition of glucosidic bonds.

US4985553 A Prepn. of polyhydroxycarboxylic acids by selective oxidn. of polysaccharides having aldose-type reducing terminal function comprises dispersing it as 5-60 (2-40) % wt. aq. soln. contg. noble metal-based catalyst (Pd, Pt, Rh, Os) 1-10% fixed in inert support, the catalyst being doped with



gp. IV, V or VI metal promoter (Bi, Pb, Sb, Se) and starting reaction by passing O<sub>2</sub>-contg. gas and alkali. Support is C, alumina, silica, silica-alumina, BaSO<sub>4</sub>, TiO<sub>4</sub>, promoter is 1-30 (5-10) % wt. re. noble metal. Temp. is 25-60 deg.C. pH 7.5-11.0 (8-10).  
 USE - Applicable to starch hydrolysate or glucose syrup, terminal CHO oxid. to COOH without degradation of polymeric structure or sec. reaction by decomposition of glucosidic bonds. (7pp)u  
 US4985553 A Prepn. of polyhydroxycarboxylic acids by selective oxidn. of polysaccharides having aldose-type reducing terminal function comprises dispersing it as 5-60 (2-40) % wt. aq. soln. contg. noble metal-based catalyst (Pd, Pt, Rh, Os) 1-10% fixed in inert support, the catalyst being doped with gp. IV, V or VI metal promoter (Bi, Pb, Sb, Se) and starting reaction by passing O<sub>2</sub>-contg. gas and alkali. Support is C, alumina, silica, silica-alumina, BaSO<sub>4</sub>, TiO<sub>4</sub>, promoter is 1-30 (5-10) % wt. re. noble metal. Temp. is 25-60 deg.C. pH 7.5-11.0 (8-10).  
 USE - Applicable to starch hydrolysate or glucose syrup, terminal CHO oxid. to COOH without degradation of polymeric structure or sec. reaction by decomposition of glucosidic bonds.

• **Publication data :**

Patent Family : EP-232202 A 19870812 DW1987-32 Fre 19p \*  
 AP: 1987EP-0400201 19870228 DSR: AT BE DE ES GB IT NL  
 SE  
 FI8700411 A 19870731 DW1987-44  
 JP62247837 A 19871028 DW1987-49 AP 1987JP-0001800  
 19870130  
 FR2597473 A 19871023 DW1987-50 AP 1986FR-0001305  
 19860130  
**US4985553** A 19910115 DW1991-06 AP: 1987US-  
 0007654 19870123  
 CA1284496 C 19910528 DW1991-26  
 EP-232202 B 19910918 DW1991-38 DSR: AT BE DE ES GB IT  
 NL SE  
 DE3773009 G 19911024 DW1991-44  
 ES2024526 B 19920301 DW1992-14  
 FI--88923 B 19930415 DW1993-20 C07H-015/04 FD: Previous  
 Publ. FI8700411 AP: 1987FI-0000411 19870130  
 JP2596548 B2 19970402 DW1997-18 C08B-031/18 6p FD:  
 Previous Publ. JP62247837 AP: 1987JP-0018800 19870130  
Priority n° : 1986FR-0001305 19860130  
Covered countries : 13  
Publications count : 11  
Cited patents : EP-142725; EP-151498; GB2075502;  
 JP59205343; JP60092240 4.Jnl.Ref; A3...8810; No-SR.Pub

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (ROQF) ROQUETTE FRERES SA  
Inventor(s) : FLECHE G; FUERTES P

• **Accession codes :**

Accession N° : 1987-223150 [32]  
Sec. Acc. n° CPI : C1987-093865

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A03-A A10-E11 B04-  
 C02 B07-A02 B10-A07 D11-B06 E07-A02  
 E10-A07 N02-E N02-F02 N03-G N03-H  
 N04-A  
Derwent Classes : A11 B05 D17 D25 E17

• **Update codes :**

Basic update code :1987-32  
Equiv. update code :1987-44; 1987-49;  
 1987-50; 1991-06; 1991-26; 1991-38; 1991-  
 44; 1992-14; 1993-20; 1997-18



(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

Numéro de publication:

**0 232 202**  
**A2**

(12)

# DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 87400201.7

(22) Date de dépôt: 29.01.87

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 H 7/027**  
**C 07 C 51/31, C 08 B 31/18**  
**C 08 B 15/02**

(30) Priorité: 30.01.86 FR 8601305

(43) Date de publication de la demande:  
12.08.87 Bulletin 87/33

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE DE ES GB IT NL SE

(71) Demandeur: Roquette Frères  
F-62136 Lestrem(FR)

(72) Inventeur: Fuertes, Patrick  
207, rue de Paris  
F-59000 Lille(FR)

(72) Inventeur: Fleche, Guy  
49, rue Charlet "Le Sart"  
F-59660 Merville(FR)

(74) Mandataire: Koch, Gustave et al,  
Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam  
F-75009 Paris(FR)

(54) Procédé d'oxydation de di-, tri-, oligo- et polysaccharides en acides polyhydroxycarboxyliques, catalyseur mis en oeuvre et produits ainsi obtenus.

(57) Procédé d'oxydation sélective de di-, tri-, oligo et polysaccharides comportant une fonction terminale réductrice du type aldose en acides polyhydroxycarboxyliques, caractérisé par le fait que l'oxydation est réalisée en milieu alcalin, au moyen d'un gaz contenant de l'oxygène, en présence d'un catalyseur à base de métal noble choisi dans le groupe constitué par le palladium, le platine, le rhodium et l'osmium et fixé sur support inerte, ledit catalyseur étant "dopé" à l'aide d'un ou plusieurs métaux, ou promoteurs, des groupes IV, V ou VI de la classification périodique.

EP 0 232 202 A2

Procédé d'oxydation de di-, tri-, oligo- et polysaccharides en acides polyhydroxycarboxyliques, catalyseur mis en oeuvre et produits ainsi obtenus.

5

La présente invention a essentiellement pour objet un procédé d'oxydation de di-, tri-, oligo- et polysaccharides en acides polyhydroxycarboxyliques.

Il est connu de préparer les acides polyhydroxycarboxyliques en oxydant les polysaccharides correspondants par mise en oeuvre de techniques électrochimiques en présence de  $\text{CaBr}_2$  ; il a également été proposé d'oxyder les fonctions aldéhydes libres des polysaccharides par l'hypochlorite ou l'hypobromite de sodium ; on a enfin proposé l'oxydation catalytique desdits polysaccharides.

Les susdites techniques électrochimiques, outre leur complexité, présentent de nombreux inconvénients, notamment en ce qui concerne la purification des produits obtenus et l'élimination du brome après la réaction d'oxydation. Ils ne sont donc pas économiquement rentables pour une exploitation industrielle.

Les techniques d'oxydation des fonctions aldéhydes libres au moyen de l'hypochlorite ou de l'hypobromite de Na ne sont pas sélectives et entraînent de fait la rupture des liaisons glucosidiques avec génération de produits oxydés de faible masse moléculaire.

L'oxydation catalytique avec recours à des catalyseurs à base de palladium ou platine fixés sur charbon a été décrite dans le brevet français N° 70 18091. Ces procédés manquent de sélectivité et conduisent non seulement à des taux de conversion faibles mais, de plus, ne permettent pas d'éviter des phénomènes de suroxydation, notamment dans le cas du platine.

L'invention a par conséquence pour but, surtout, de remédier à ces inconvénients et de fournir un procédé d'oxydation sélective des polysaccharides répondant mieux

que ceux qui existent déjà aux divers desiderata de la pratique.

Or, la Société Demanderesse a eu le mérite d'établir que, de façon surprenante et inattendue, il était possible, en milieu alcalin, d'oxyder sélectivement et dans des conditions économiques avantageuses les fonctions aldéhydes terminales des polysaccharides en fonction carboxyliques, sans dégradation de la structure polymérique initiale et sans qu'aucune réaction secondaire liée à la rupture des liaisons glucosidiques n'apparaisse, en ayant recours à des catalyseurs à base de métaux nobles du groupe constitué par le palladium, le platine, le rhodium et l'osmium fixés sur support inerte et "dopés" à l'aide d'un ou plusieurs des métaux des groupes IV, V ou VI de la classification périodique qui constituent des "promoteurs".

Il s'ensuit que le procédé de préparation d'acides polyhydroxycarboxyliques conforme à l'invention est essentiellement caractérisé par le fait que l'on oxyde un ou plusieurs polysaccharides en milieu alcalin et au moyen d'un gaz contenant de l'oxygène, en présence d'un catalyseur à base d'un métal noble du groupe constitué par le palladium, le platine, le rhodium et l'osmium fixés sur support inerte et "dopés" à l'aide d'un ou plusieurs des métaux des groupes IV, V ou VI de la classification périodique.

Outre ce procédé de préparation des acides polyhydroxycarboxyliques, l'invention vise les susdits catalyseurs dans le cadre de leur application audit procédé ainsi que les acides polyhydroxycarboxyliques obtenus par la mise en oeuvre de celui-ci.

Les polysaccharides dont le procédé conforme à l'invention rend possible l'oxydation sélective, comprennent :

- les disaccharides possédant une fonction réductrice de type aldose tels que le lactose, le maltose, l'isomaltose, le cellobiose, le xylobiose et le mannobiose, ainsi

que

- les trisaccharides, les oligosaccharides et les produits d'hydrolyse de l'amidon, de la cellulose et des hémicelluloses comportant une fonction terminale réductrice de type aldose et le mélange de ces polysaccharides.

L'hydrolyse de l'amidon est généralement effectuée par voie acide et/ou enzymatique et conduit à l'obtention de sirops de glucose. Parmi les produits d'hydrolyse des hémicelluloses, on peut citer les D-galacto-D-mannanes, les D-gluco-D-mannanes, les L-arabino-D-xylanes, les D-xyl-L-arabinanes.

La masse moléculaire des polysaccharides ne constitue pas une limitation à l'invention, dans la mesure où les produits à oxyder sont solubles dans l'eau. Toutefois, les polysaccharides de forte masse moléculaire présentent des viscosités élevées en solution aqueuse, de telle sorte qu'il devient nécessaire d'opérer à faible concentration, ce qui n'est pas avantageux du point de vue industriel.

Dans le cas de l'application du procédé conforme à l'invention à l'oxydation des produits d'hydrolyse de l'amidon, on définit le mélange de polysaccharides résultant de l'hydrolyse par leur pouvoir réducteur ou DE (Dextrose-Equivalent) et par la répartition ou spectre glucidique, le procédé selon l'invention pouvant être mis en oeuvre sur tout hydrolysats d'amidon ou sirop de glucose dont le DE est compris entre 90 et 5 et, de préférence, entre 85 et 15 et, plus préférentiellement encore, entre 75 et 15.

La limite inférieure du DE est imposée, d'une part, par les problèmes de viscosité et de solubilité dont il a été question ci-dessus et, d'autre part, par la cinétique rapidement décroissante avec le degré de polymérisation ou DP.

Les catalyseurs à base de métal noble, notamment à base de palladium et/ou de platine, sont en eux-mêmes connus ; le "support" est généralement constitué par du



charbon finement divisé, de l'alumine, de la silice, du sulfate de baryum ou de l'oxyde de titane, le charbon d'une part et le Pd et le Pt d'autre part étant préférés.

La Société Demanderesse a constaté que, de façon  
5 surprenante, la présence dans ces catalyseurs d'un ou  
plusieurs des susdits promoteurs permet d'accroître de  
manière décisive la cinétique, le rendement et la sélec-  
tivité des réactions d'oxydation en milieu alcalin des  
polysaccharides en acides polyhydroxycarboxyliques.

10 L'incorporation au catalyseur des susdits promo-  
teurs peut être effectuée avant ou après le dépôt du métal  
noble sur le support inerte ou de façon simultanée à ce  
dépôt.

Il est également possible d'introduire le promoteur  
15 en solution dans un milieu réactionnel contenant les poly-  
saccharides en solution aqueuse ainsi qu'un catalyseur à  
base de métal noble. Dans ce cas, le dépôt du promoteur  
est réalisé in situ dans le milieu réactionnel.

De préférence, les promoteurs sont mis en oeuvre  
20 sous la forme de sels pour faciliter leur solubilisation  
en milieu aqueux, généralement acide.

Pour la préparation du catalyseur "dopé", on mé-  
lange la solution de sels de promoteur à une suspension  
aqueuse du catalyseur constitué par le métal noble, l'im-  
25 prégation dudit catalyseur par le promoteur sous forme de  
sel étant obtenue en maintenant sous agitation le mélange  
pendant une durée d'au moins quelques secondes à quelques  
heures, généralement comprise entre 15 minutes et 2 heures.

La suspension ainsi imprégnée de catalyseur suppor-  
30 té à base de métal noble est ensuite rendue alcaline par  
ajout d'une base telle que la soude, la potasse, le carbo-  
nate de sodium et autre, avant que soit réalisée l'étape  
de réduction du promoteur qui peut être effectuée à une  
température comprise entre 20°C et 100°C à l'aide d'agents  
35 chimiques réducteurs du type formol, formiate de sodium,  
borohydrure de sodium, acide hypophosphoreux, hydrazine,

glucose ou autres sucres réducteurs.

Le catalyseur ainsi réduit est filtré, lavé, séché ou employé tel quel.

On signale que la réduction du catalyseur peut être  
5 réalisée au sein du milieu réactionnel d'oxydation catalytique du fait que celle-ci se déroule initialement en présence de polysaccharides réducteurs et en milieu alcalin.

De préférence, on a recours à un catalyseur obtenu par l'addition du promoteur subséquente au dépôt du métal  
10 noble sur le support inerte ; on peut ainsi incorporer le promoteur à un catalyseur du commerce à base de métaux nobles sur support inerte.

La teneur en promoteurs du catalyseur final, exprimée en tant que métal, est généralement comprise entre 1  
15 et 300 % en poids par rapport au métal noble.

De préférence toujours, on a recours en tant que promoteur au bismuth, au plomb, à l'antimoine, à l'étain ou au sélénium avec une préférence toute particulière pour le bismuth et le plomb.

Il s'ensuit que les catalyseurs préférés dans le  
20 cadre du procédé conforme à la présente invention sont ceux obtenus par dépôt de bismuth et/ou de plomb sur un catalyseur à base de palladium et/ou de platine supporté sur charbon.

La teneur en palladium et/ou en platine exprimée en tant que métal est généralement comprise entre 1 et 10 %  
25 en poids par rapport au support.

La teneur en bismuth et/ou en plomb exprimée en tant que métal est comprise entre 1 et 300 % en poids par  
30 rapport au palladium et/ou au platine, de préférence entre 5 et 100 %.

Ceci étant, le procédé conforme à l'invention pour la préparation d'acides polyhydroxycarboxyliques et de leurs sels comporte :

35 - l'introduction d'une solution aqueuse d'au moins un polysaccharide dans une enceinte réactionnelle munie d'un

dispositif d'agitation, ladite solution ayant une concentration en polysaccharides comprise de préférence entre 5 et 60 % en poids, la limite inférieure étant dictée par un souci de rentabilité et la limite supérieure par la solubilité de l'oxygène dans les milieux très visqueux, et le risque de cristallisation des sels des acides aldoniques formés pendant la réaction, l'oxydation d'un sirop de glucose étant, à titre d'exemple, effectuée de préférence à une concentration comprise entre 20 et 40 % en poids,

10 - la dispersion dans cette solution du catalyseur mis en oeuvre conformément à l'invention, la quantité de catalyseur introduite étant telle que la quantité de palladium et/ou de platine exprimée en tant que métal soit comprise entre 0,005 et 1 % en poids par rapport aux polysaccharides et, de préférence, entre 0,01 et 0,4 %, 15

- l'amorce de la réaction par l'apport simultané d'un balayage d'air ou d'un gaz contenant de l'oxygène et d'un agent alcalin, la température de réaction se situant généralement entre 20 et 90°C, de préférence entre 25 et 60°C pour un temps de réaction compris entre 30 minutes et 5 heures, 20

- l'introduction dans le milieu réactionnel d'agents alcalins destinée à neutraliser les acides polyhydroxycarboxyliques formés pour maintenir une activité catalytique constante au cours de la réaction et, plus précisément, pour maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur suffisante pour assurer la désorption des acides polyhydroxycarboxyliques formés et éviter la suroxydation de ceux-ci sans que pour autant ce pH atteigne des valeurs susceptibles de favoriser des réactions d'isomérisation d'aldose en cétose, ledit pH étant maintenu dans la pratique à une valeur comprise entre 7,5 et 11,0, de préférence entre 8,0 et 10,0. 25 30

L'agent alcalin est choisi dans le groupe comprenant l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de lithium, l'hydroxy- 35

de de magnésium en fonction du but visé ; ainsi, on utilisera de la soude pour obtenir le sel de sodium de l'acide polyhydroxycarboxylique correspondant au polysaccharide mis en oeuvre ; on peut également utiliser du carbonate de zinc ou de manganèse ou tous autres sels de zinc ou de manganèse pour lesquels les hydroxydes correspondants sont obtenus in situ par addition d'un agent alcalin tel que l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium.

Les catalyseurs mis en oeuvre conformément à l'invention et obtenus par dépôt d'un promoteur, en particulier les catalyseurs palladium-bismuth ou palladium-plomb supportés sur charbon, ont une activité catalytique pratiquement indépendante du degré de polymérisation des polysaccharides soumis à l'oxydation, de telle sorte que la vitesse de réaction reste pratiquement constante lorsque l'on oxyde des mélanges de polysaccharides tels que les produits d'hydrolyse de l'amidon ; on n'observe, dans ce cas, aucune réaction de suroxydation ou de dégradation des polysaccharides.

Le taux de conversion des polysaccharides soumis au procédé conforme à l'invention est supérieur à 90 % et plus particulièrement compris entre 95 et 100 %

Ces performances remarquables sont d'autant plus exceptionnelles qu'elles sont conservées même dans le cas d'un nombre important de recyclage des catalyseurs mis en oeuvre conformément à l'invention.

Les catalyseurs mis en oeuvre préférentiellement, c'est-à-dire ceux dans lesquels le promoteur est déposé après dépôt du métal noble sur le support sont simples à préparer et présentent une grande stabilité et peuvent subir une régénération par dépôt d'une nouvelle charge en promoteur, la quantité de promoteur nécessaire étant, en tout état de cause, toujours faible puisque le dépôt se fait exclusivement à la surface du métal noble.

Les polysaccharides oxydés, obtenus par mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention peuvent être uti-

lisés dans de nombreux domaines, notamment sous forme de sel de sodium, à titre d'agents chélatants ou complexants, pour le nettoyage d'articles en verre ou en métal, notamment le fer ou l'aluminium, à titre d'additifs pour détergents, ou dans le domaine des liants hydrauliques en tant que fluidifiants-réducteurs d'eau, retardateurs de prise et autres.

Ils peuvent aussi être utilisés dans le domaine pharmaceutique, comme par exemple le lactobionate de calcium.

L'invention pourra être mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent et qui décrivent entre autres des modes de réalisation avantageux de l'invention.

On indique tout d'abord quelques exemples de préparation du catalyseur mis en oeuvre dans le procédé conforme à l'invention.

#### EXEMPLE 1

Préparation d'un catalyseur à 5 % de Pd et 3,5 % de Bi sur charbon par dépôt de bismuth sur un catalyseur palladium sur charbon ou Pd/C du commerce.

Une quantité de 6 g de catalyseur sec Pd/C du commerce (DEGUSSA 198 R/W à 5 % Pd) est mise en suspension dans 80 ml d'eau distillée acidifiée par 1 ml d'acide chlorhydrique concentré (37 % HCl). A cette suspension, on ajoute une solution constituée de 0,3 g de subnitrate de bismuth dissous dans un mélange de 2 ml d'acide chlorhydrique concentré et de 5 ml d'eau distillée.

On établit une agitation pendant deux heures, puis on introduit 4 g de soude caustique en solution dans 30 ml d'eau. Le mélange est porté à une température de 40-50°C pendant 4 heures, puis on ajoute 1,5 ml de formol (solution aqueuse à 37-38%). On porte le mélange à 85°C pendant 1 heure. Le catalyseur ainsi obtenu est filtré et lavé.

#### EXEMPLE 2

Préparation d'un catalyseur à 5 % de Pd et 3,5 % de Bi sur charbon par dépôt de bismuth avant le dépôt de palladium.

Une quantité de 6 g de charbon actif sec est mise en suspension dans 80 ml d'eau distillée. A cette suspension, on ajoute une solution constituée de 0,3 g de subnitate de bismuth dissous dans un mélange de 3 ml d'acide chlorhydrique concentré et de 5 ml d'eau distillée.

On établit une agitation pendant 6 heures afin de laisser le bismuth s'adsorber complètement sur le charbon actif. On ajoute ensuite une solution de 0,5 g de chlorure de palladium (0,3 g de palladium métal) dans 1,5 ml d'acide chlorhydrique et 5 ml d'eau distillée. On ajoute 4 g de soude caustique en solution dans 30 ml d'eau et on porte le mélange à 40°C pendant 5 heures. Après addition de 1,5 ml d'une solution de formol à 37 %, on maintient la suspension à 85°C pendant 1 heure. Le catalyseur ainsi obtenu est filtré et lavé.

#### EXEMPLE 3

Préparation d'un catalyseur à 5 % de Pd et 2,5 % de Pb sur charbon par dépôt de plomb sur un catalyseur Pd/C du commerce.

Une quantité de 6 g de catalyseur Pd/C sec du commerce (DEGUSSA 198 R/W à 5 % Pd) est mise en suspension dans 80 ml d'eau distillée. On ajoute à cette suspension 20 ml d'une solution aqueuse contenant 0,3 g d'acétate de plomb. On laisse adsorber le plomb pendant 1 heure sous agitation. On ajoute 30 ml d'une solution aqueuse contenant 4 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et le mélange obtenu est porté à 40°C pendant 4 heures. On ajoute 1,5 ml de formol et on maintient la suspension à 85°C pendant 1 heure. Le catalyseur ainsi obtenu est ensuite filtré et lavé à l'eau distillée.

\*\*\*

On indique à présent quelques exemples de mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention.

#### EXEMPLE 4

Préparation du maltobionate de sodium par oxydation du maltose.

On réalise quatre expériences en introduisant chaque fois individuellement dans une enceinte réactionnelle d'une capacité de 1 litre, équipée d'un agitateur et d'un thermomètre, d'une tige frittée d'insufflation d'air, d'une électrode et d'un dispositif d'introduction en continu, une quantité de 666 g d'une solution aqueuse de maltose à 30 % de matières sèches ainsi qu'une quantité de 6 g de respectivement chacun des catalyseurs secs selon les exemples 1 à 3 pour les trois premières expériences (expériences a, b et c) et une quantité de 6 g du catalyseur sec du commerce utilisé dans les exemples 1 et 3 pour la quatrième expérience (expérience d).

On fait réagir à 35°C et on insuffle de l'air tout en introduisant simultanément une solution aqueuse de soude à 30 % de façon à maintenir le pH à une valeur de 9,0  $\pm$  0,5.

On arrête la réaction lorsque la quantité théorique de soude a été consommée, ce qui donne la vitesse de la réaction ; le produit réactionnel est ensuite séparé par filtration et on détermine le pourcentage de sucres réducteurs résiduels, ce qui permet de calculer le taux de conversion du substrat.

Le maltose utilisé dans l'expérience c est un maltose à 99,9 % de pureté et celui utilisé dans les expériences a, b et d est à 95 % de pureté.

Dans le tableau I, on a réuni les résultats des susdites mesures et déterminations.

TABLEAU I

| No. de l'expérience | Catalyseur utilisé | Temps de réaction                        | Sucres réduc-<br>teurs (%) | Taux de conversion du maltose |      |
|---------------------|--------------------|--|----------------------------|-------------------------------|------|
| 5                   | a                  | 5% Pd et 3,5% Bi sur charbon (exemple 1) | 1 h 40                     | 1,3                           | 97,5 |
|                     | b                  | 5% Pd et 3,5% Bi sur charbon (exemple 2) | 1 h 50                     | 1,4                           | 97,0 |
| 10                  | c                  | 5% Pd et 3,5% Bi sur charbon (exemple 1) | 0 h 40                     | 0,6                           | 98,9 |
| 15                  | d                  | 5% Pd/C du commerce (DEGUSSA 198 R/W)    | 4 h 40                     | 2,6                           | 95,1 |

EXEMPLE 5

Préparation du lactobionate de sodium par oxydation du lactose.

Le mode opératoire suivi pour la réalisation de cet exemple est identique à celui décrit à l'exemple 4 mise à part la quantité de matière première mise en oeuvre qui est de 1000 g de solution à 20 % en poids de lactose d'une pureté de 99,8 %.

Les catalyseurs utilisés sont, d'une part, celui de l'exemple 1 et, d'autre part, un catalyseur Pd/C du commerce (DEGUSSA C 101 R/W à 5 % Pd).

Les données numériques de l'exemple 5 sont réunies dans le tableau II.

TABLEAU II

| Catalyseur utilisé                       | Temps de réaction | Sucres réducteurs (%) | Taux de conversion du lactose (%) |
|--|-------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| 5% Pd et 3,5% Bi sur charbon (exemple 1) | 1 h 20            | 4,6                   | 91                                |



Dans le cas du catalyseur du commerce et après 4 heures de réaction, la quantité de soude consommée était inférieure de 10 % à la quantité théorique. Dans ces conditions, l'essai n'a pas été poursuivi.

5 EXEMPLE 6

Préparation d'acides polyhydroxycarboxyliques par oxydation de polysaccharides.

Une série de 12 expériences est réalisée avec, comme matière première, huit produits d'hydrolyse de l'amidon dont le DE varie entre 90 et 27,7.

Le mode opératoire retenu pour l'oxydation des matières premières identifiées dans le tableau III est en tout point identique à celui indiqué pour l'exemple 4.

Les catalyseurs sont soit ceux selon les exemples 1 à 3, soit le catalyseur du commerce utilisé dans ces exemples 1 et 3.

On détermine toujours de la même manière le temps de réaction et, sur le produit fini, le pourcentage de sucres réducteurs résiduels, ce qui a permis de calculer le taux de conversion des polysaccharides.

25

30

35

TABLEAU III

| No. de l'expérience | Définition de l'hydrolysats                         | DE de l'hydrolysats | Spectre glucidique |         |      |     |      |      |     |     |     |         |      |  |  |      |
|---------------------|---|---------------------|--------------------|---------|------|-----|------|------|-----|-----|-----|---------|------|--|--|------|
|                     |   |                     | glucose            | maltose | DP3  | DP4 | DP5  | DP6  | DP7 | DP8 | DP9 | DP10-20 | DP20 |  |  |      |
| e                   | Hydrolysats à haut DE                               | 90                  | 85,4               | 9,4     | 3,9  |     |      |      |     |     |     |         |      |  |  |      |
| f                   | Hydrolysats à moyen DE *                            | 84                  | 71,5               | 14,0    | 4,2  |     |      |      |     |     |     |         |      |  |  |      |
| g                   | Sirop de glucose riche en maltose                   | 65,8                | 40,2               | 28,3    | 10,2 | 1,6 | 0,8  | 0,8  | 1,2 | 1,7 | 2,4 | 8,7     |      |  |  | 4,0  |
| h                   | Sirop de glucose à haut DE                          | 40,8                | 17,1               | 14,6    | 10,7 | 8,1 | 6,5  | 5,0  | 4,5 | 4,5 | 3,3 | 20,6    |      |  |  | 5,0  |
| i                   | Sirop de glucose à moyen DE                         | 38                  | 14,2               | 11,4    | 9,8  | 8,8 | 7,8  | 5,7  | 5,1 | 4,5 | 3,9 | 23,0    |      |  |  | 5,9  |
| j                   | Sirop de glucose à bas DE                           | 33,1                | 11,4               | 9,6     | 8,4  | 7,5 | 6,7  | 5,1  | 4,8 | 4,4 | 4,0 | 27,3    |      |  |  | 10,9 |
| k                   | Sirop de glucose à faible teneur en polysaccharides | 39,8                | 13,1               | 13      | 13   | 7,7 | 10,8 | 11,5 | 2,8 | 2,7 | 2,7 | 17,5    |      |  |  | 4,8  |
| m                   | Maltodextrine à moyen DE                            | 27,7                | 9,3                | 7,7     | 7,7  | 7,8 | 6,6  | 5,9  | 5,1 | 4,7 | 4,2 | 29,2    |      |  |  | 11,2 |

\* teneur en fructose 4,1 %

Dans le tableau IV, on a identifié pour les douze expériences la matière première et le catalyseur utilisés et on a indiqué chaque fois le résultat des susdites déterminations.

TABLEAU IV

5

|    | Matière première                      | DE   | Catalyseur                | Temps de réaction | Sucres réducteurs (en %) | Taux de conversion des polysaccharides (%) |
|----|---------------------------------------|------|---------------------------|-------------------|--------------------------|--|
| 10 | Hydrolysats à haut DE (e)             | 90,0 | Pd/Bi/C selon l'exemple 1 | 2 h 40            | 1,6                      | 97,9                                       |
|    | Hydrolysats à moyen DE (f)            | 84,0 | Pd/Bi/C selon l'exemple 1 | 2 h 30            | 6,8*                     | 97,0                                       |
| 15 | Sirop de glucose (g) riche en maltose | 65,8 | Pd/Bi/C selon l'exemple 1 | 4 h 30            | 1,70                     | 97,5                                       |
|    | Sirop de glucose (g) riche en maltose | 65,8 | Pd/Bi/C selon l'exemple 2 | 4 h 20            | 1,80                     | 97,2                                       |
|    | Sirop de glucose (g) riche en maltose | 65,8 | Pd/Bi/C selon l'exemple 3 | 4 h 30            | 1,80                     | 97,2                                       |
| 20 | Sirop de glucose (g) riche en maltose | 65,8 | Pd/C du commerce          | 7 h 30            | 11,40                    | 82,7                                       |
|    | Sirop de glucose (h) à haut DE        | 40,8 | Pd/Bi/C selon l'exemple 1 | 3 h 20            | 1,85                     | 95,5                                       |
|    | Sirop de glucose (i) à moyen DE       | 38,0 | Pd/Bi/C selon l'exemple 1 | 2 h 50            | 1,55                     | 96,0                                       |
| 25 | Sirop de glucose (i) à moyen DE       | 38,0 | Pd/C du commerce          | 7 h 45            | 15,0                     | 60,0                                       |
|    | Sirop de glucose (j) à bas DE         | 33,1 | Pd/Bi/C selon l'exemple 1 | 3 h 00            | 1,70                     | 94,9                                       |
|    | Sirop de glucose (j) à bas DE         | 40,8 | Pd/Bi/C selon l'exemple 3 | 3 h 05            | 2,50                     | 92,5                                       |
| 30 | Maltodextrine (m) à moyen DE          | 27,7 | Pd/Bi/C selon l'exemple 1 | 2 h 20            | 2,30                     | 92,0                                       |

\* teneur en fructose 4,1 %

35

L'examen des résultats réunis dans le tableau IV permet de parvenir aux conclusions développées ci-après.

L'oxydation catalytique des polysaccharides à l'aide d'un catalyseur Pd/Bi ou Pd/Pb sur charbon permet  
5 d'atteindre un taux de conversion des polysaccharides de 92 à 97 % pour des produits dont le DE et la répartition glucidique varient dans un domaine très large. L'oxydation réalisée avec ces catalyseurs préférentiels est pratiquement totale et n'est pas affectée par la présence de polysaccharides dont le degré de polymérisation est supérieur  
10 à 10. La faible teneur en sucres réducteurs, ainsi que l'analyse chromatographique High Performance Liquid Chromatography (HPLC)) indiquent que tous les polysaccharides sont oxydés et que la répartition glucidique est intégralement conservée.  
15

Par contre, les essais effectués avec un catalyseur Pd/C du commerce montrent que le temps de réaction augmente de façon significative, ainsi que la teneur en sucres réducteurs. La différence est d'autant plus marquée que le  
20 D.E. initial est faible. Cette observation traduit la difficulté d'oxydation des polysaccharides dont le degré de polymérisation est élevé.

Plus précisément, dans le cas de l'oxydation catalytique d'un sirop de glucose à moyen DE, avec un catalyseur  
25 Pd/C du commerce non dopé, on observe par chromatographie HPLC que seule la fraction glucose est oxydée totalement. La fraction maltose est oxydée à 50% environ, la fraction maltotriose est oxydée à 30% environ et les polysaccharides supérieurs ne subissent qu'une oxydation mineure. Les  
30 catalyseurs Pd/C du commerce sont donc relativement inadaptés à l'oxydation totale des polysaccharides.

Comme il va de soi et comme il résulte d'ailleurs déjà de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes d'application et de réalisation qui  
35 ont été plus spécialement envisagés ; elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'oxydation sélective de di-, tri-, oligo- et polysaccharides comportant une fonction terminale réductrice du type aldose en acides polyhydroxycarboxyliques, caractérisé par le fait que l'oxydation est réalisée en milieu alcalin, au moyen d'un gaz contenant de l'oxygène, en présence d'un catalyseur à base de métal noble choisi dans le groupe constitué par le palladium, le platine, le rhodium et l'osmium et fixé sur support inerte, ledit catalyseur étant "dopé" à l'aide d'un ou plusieurs métaux, ou promoteurs, des groupes IV, V ou VI de la classification périodique.

5

10
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le promoteur est choisi parmi le bismuth, le plomb, l'antimoine et le sélénium.

15
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que le support inerte est choisi parmi le charbon, l'alumine, la silice, la silice-alumine, le sulfate de baryum et l'oxyde de titane.

20
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on a recours, à titre de catalyseur, à ceux obtenus par dépôt de bismuth et/ou de plomb sur un catalyseur à base de palladium et/ou de platine supportés sur charbon.

25
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la teneur du catalyseur en palladium et/ou en platine, exprimée en tant que métal, est comprise entre 1 et 10 % en poids par rapport au support.

30
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la teneur du catalyseur en bismuth et/ou en plomb, exprimée en tant que métal, est comprise entre 1 et 300 % en poids par rapport au palladium et/ou au platine, de préférence entre 5 et 10 %.

35
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que les di-, tri-, oligo- et

polysaccharides comportant une fonction réductrice de type aldose sont mis en oeuvre sous la forme d'une solution aqueuse d'une concentration comprise entre 5 et 60 % en poids.

5            8.      Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on met en oeuvre un hydrolysats d'amidon ou sirop de glucose d'une concentration comprise de préférence entre 20 et 40 % en poids.

            9.      Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que les di-, tri-, oligo- et polysaccharides comportant une fonction réductrice de type aldose sont mis en oeuvre sous la forme d'hydrolysats d'amidon ou sirops de glucose dont le DE (dextrose équivalent) est compris entre 90 et 5, de préférence entre 85 et 15 et, plus préférentiellement encore, entre 75 et 15.

            10.     Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que le catalyseur est dispersé dans la solution de di-, tri-, oligo- et polysaccharides en une quantité telle que la concentration en palladium et/ou en platine, exprimée en tant que métal, soit comprise entre 0,005 et 1 % en poids par rapport aux polysaccharides et, de préférence, entre 0,01 et 0,4 %.

            11.     Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que la température à laquelle est conduite la réaction d'oxydation est comprise entre 20 et 90°C, de préférence entre 25 et 60°C, pour un temps de réaction compris entre 30 minutes et 5 heures.

            12.     Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que le pH du milieu réactionnel est maintenu à l'aide d'un ou plusieurs agents alcalins à une valeur comprise entre 7,5 et 11,0, de préférence entre 8,0 et 10,0.

            13.     Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que l'agent alcalin est choisi dans le groupe comprenant l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de magnésium, le carbonate de

zinc ou de manganèse, ou tous autres sels de zinc ou de manganèse pour lesquels les hydroxydes correspondants sont obtenus in situ par addition d'un agent alcalin tel que l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium.

- 5        14. Application à la préparation des acides polyhydroxycarboxyliques par oxydation sélective des fonctions aldéhyde terminales de di-, tri-, oligo- et polysaccharides d'un catalyseur à base d'un métal noble du groupe constitué par le palladium, le platine, le rhodium et  
10 l'osmium fixés sur support inerte, ledit catalyseur étant "dopé" à l'aide d'un ou plusieurs des métaux ou promoteurs des groupes IV, V ou VI de la classification périodique, ledit promoteur étant de préférence choisi parmi le bismuth, le plomb, l'antimoine, l'étain et le sélénium, le  
15 support inerte étant de préférence choisi parmi le charbon finement divisé, l'alumine, la silice, la silice-alumine, le sulfate de baryum et l'oxyde de titane.

15. Acides polyhydroxycarboxyliques et leurs sels obtenus à partir de di-, tri-, oligo- et polysaccharides  
20 et leurs mélange, par mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 14.

16. Application des acides polyhydroxycarboxyliques obtenus par mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 14, notamment sous forme de sel de  
25 sodium, à titre d'agents chélatants ou complexants, pour le nettoyage d'articles en verre ou en métal, notamment le fer ou l'aluminium, à titre d'additifs pour détergents ou dans le domaine des liants hydrauliques en tant que fluidifiants-réducteurs d'eau, retardateurs de prise et  
30 autres.

